

CLIPPEDIMAGE= JP357007255A

PAT-NO: JP357007255A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57007255 A

TITLE: CATALYST FOR REFORMING OF METHANOL

PUBN-DATE: January 14, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOKOYAMA, SHIGEO

IMAI, TETSUYA

FUJITA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP55081260

APPL-DATE: June 16, 1980

INT-CL (IPC): B01J023/60;B01J021/06 ;B01J023/64 ;B01J023/89  
;C01B003/22

US-CL-CURRENT: 423/418.2,423/648.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a long-lived catalyst having a high activity even at low temperatures as a catalyst for reforming methanol by supporting a base metal, e.g., Cu, Zn, etc., and a noble metal, e.g., Pt, etc., on an alumina support already covered with zirconia.

CONSTITUTION: As a catalyst for reforming methnaol into a gas containing hydrogen and carbon monoxide, a catalyst obtained by supporting a base metal, e.g., Cu, Zn, etc., or oxides of these, and a noble metal, e.g., Pt, Pd, etc., on an alumina support already covered with zirconia is

used. The catalyst can exhibit a high catalytic activity even at comparatively low temperatures when being used in reforming of methanol, and also the deterioration of its activity at high temperatures is less and exhibit a high catalytic activity.

COPYRIGHT: (C)1982, JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1982-14582E  
DERWENT-WEEK: 198208  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Methanol refining catalyst - obtd. by covering alumina with zirconia and supporting at least one of copper, zinc, chromium or nickel

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD[MITO]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0081260 (June 16, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 57007255 A	January 14, 1982	N/A
004	N/A	

INT-CL (IPC): B01J021/06; B01J023/60 ; C01B003/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP57007255A

BASIC-ABSTRACT: Catalyst is used to refine methanol to obtain a gas contg. H<sub>2</sub> and CO. The catalyst is obtd. by covering an alumina carrier with zirconia to obtain a zirconia covered alumina, and supporting at least one of Cu, Zn, Cr, or Ni and at least one of Pt or Pd on the zirconia covered alumina.

In an example, pellets consisting of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were immersed in an aq. soln.

of zirconium nitrate, dried, and calcined at 550 deg.C for 3 hrs to obtain an alumina carrier covered with 20 wt.% zirconia. The resulting alumina carrier was immersed in an aq. soln. of cobalt nitrate to support 10 wt.% of Co component. The resulting cobalt component supported carrier was immersed in an aq. soln. of palladium nitrate to support 0.3 wt.% Pd component on the carrier, giving the methanol refining catalyst.

TITLE-TERMS:

METHANOL REFINE CATALYST OBTAIN COVER ALUMINA ZIRCONIA  
SUPPORT ONE COPPER ZINC  
CHROMIUM NICKEL

DERWENT-CLASS: E36

CPI-CODES: E31-A; E34-C02; E35-L; N01-C02; N02; N03; N03-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807  
M411 M720 M782 M903 M910 N209 N224 N262 N343 N441  
R013

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

C101 C550 C810 M411 M720 M782 M903 M910 N209 N224  
N262 N441 R013

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A313 A540 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804  
C805 C807 M411 M720 M730 M782 M903 M910 N515 Q423  
R034

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

A424 A428 A429 A430 A546 A678 C810 M411 M720 M730  
M782 M903 N515 Q421 R034

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0270S; 1423P ; 1521S ;  
1532P ; 1544S ; 1907S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-7255

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月14日

B 01 J 23/60

21/06

23/64

23/89

// C 01 B 3/22

1 0 3

7624-4G

7202-4G

7624-4G

6674-4G

7059-4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ メタノール改質用触媒

三菱重工業株式会社広島研究所  
内

⑮ 特 願 昭55-81260

⑯ 出 願 昭55(1980)6月16日

⑰ 発 明 者 横山成男

広島市観音新町4丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所

内

⑱ 発 明 者 今井哲也

広島市観音新町4丁目6番22号

⑲ 発 明 者 藤田浩

広島市観音新町4丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所

内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5

番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 坂間暁

外2名

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール改質用触媒

2. 特許請求の範囲

アルミナをあらかじめシリコニアで被覆した担体上に銅、亜鉛、クロム、ニッケルからなる群の一種以上の金属又はその酸化物及び白金、パラジウムからなる群の一種以上の金属を担持させたことを特徴とするメタノール改質用触媒

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノール改質用触媒に関するものである。

更に詳しくは、メタノールを水素、一酸化炭素を含むガスに改良する触媒として、アルミナをあらかじめシリコニアで被覆した担体上に銅、亜鉛、クロム、ニッケルからなる群の一種以上の金属又はその酸化物及び白金、パラジウムからなる群の一種以上の金属を担持させた触媒を用いることを特徴としており、低温で高活性かつ

長寿命の触媒を提供するものである。

現在では、発電用ボイラ、内燃機関などに用いられる液体燃料や気体燃料及びそれから精製された石油類が使用されているが、最近の原油価格の高騰のため燃料の多様化が指向されて、原油以外の化石燃料から合成され得るメタノールが注目されている。またメタノールはナフサよりはるかに低温で水素、一酸化炭素を含むガスに改質されるので、反応熱のための熱源として、廃熱の適用が可能であると云う優位性をもっている。

この際、生成した改質ガスは、改質反応の吸熱量相当分(約22kcal/mol)だけ、改質ガスの発熱量が増加するという利点と、さらにこの生成した改質ガスは、高オクタン価で高出力設計の内燃機関に適用すると、圧縮比をあげて、熱効率を改善することや、一メタノール燃焼時アルデヒド類などの排出もなく、クリーン燃焼が可能などの利点がある。

内燃機関の排気ガス熱を利用して、メタノールの改質反応を行わす場合、排ガス温度は周知のごとく室温から800°C程度の温度まで変化するため、幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、かつ、例えば上記の800°C程度の高温下におかれていても、改質性能が劣化しない安定した触媒が必要である。

従来、メタノールを改質する触媒としては、アルミナ（以下 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と記す）などの担体に、白金などの白金族元素、又は、銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの卑金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案されているが、これらの触媒は、低温活性に乏しい。耐熱性がない、など、現在までのところ、多くの問題点を残している。

上記従来の触媒の中で、例えば $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に銅を担持した触媒については初期活性はあるが、内燃機関での最高使用温度の800°C程度の高

(3)

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、アルミナと活性金属との間に第三物質を介在せしめることにより、即ちアルミナをあらかじめジルコニアで被覆した場合、アルミナの結晶形における変態が起こり難いこと、及び $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ のスピンネル型の結晶が生成しにくいことに注目し、先の発明でアルミナにあらかじめ、触媒作用を促進する能力のあるジルコニアで被覆した担体上に銅、亜鉛、クロム、鉄、ニッケル、コバルトなどの卑金属又はその酸化物を担持させた触媒あるいは白金、パラジウムなどの貴金属を担持させた触媒について特許出願を行つた。

本発明方法は、先に特許請求した触媒にさらに改良を加えたもので、活性体として、銅、亜鉛、クロム、鉄、ニッケル、コバルトなどの卑金属又はその酸化物と白金、パラジウムなどの貴金属とを組合せたものを用いることにより、さらに活性を向上させた触媒であり、アルミナをあらかじめジルコニアで被覆した担体上に銅、

(5)

温下で例えば100時間以上使用すると、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は徐々に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変態し始め、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の活性表面積が低下し、かつ、Cuの粒子が熱によつて半融現象をきたし $\text{Al}_2\text{CuO}_4$ （スピネル）の生成と同時に、Cuの触媒活性表面積が低下し、低温活性が低下するという問題がある。

また $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にニッケルを担持した触媒については、容易に $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ のスピンネル結晶に変化し、水素還元しても、活性なNi金属を生成し難く、この原因により活性が低いことが知られている。

また、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に白金を担持した触媒については低温で活性が低く、単なる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に白金を分散させるだけでは活性の向上が難しいとされており、さらに高温下で長時間使用すると、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の表面に分散している白金粒子の凝集をきたし、白金の活性表面積が低下し、活性が低下するという問題がある。

(4)

亜鉛、クロム、鉄、ニッケル、コバルトなどの卑金属又はその酸化物及び白金、パラジウムなどの貴金属を担持させた触媒を用いることを特徴としている。

ここで、アルミナをジルコニアで被覆するには、アルミナを硝酸ジルコニウムの水溶液に浸漬し、焼成することで容易に得られる。

次に、このようにして得られた担体に卑金属又はその酸化物及び貴金属を担持させる方法は従来から用いられている方法で良く、同時含浸法、順次含浸法などがある。

同時含浸法の場合、例えば卑金属及び貴金属の硝酸塩水溶液に担体を浸漬後、焼成すれば卑金属及び貴金属の酸化物が担持された触媒が、又それを水素還元処理すれば卑金属及び貴金属が担持された触媒が得られる。

又、順次含浸法の場合、例えば卑金属の硝酸塩水溶液に担体を浸漬後、焼成し、次に貴金属の硝酸塩水溶液にそれを浸漬させ焼成、さらに

(6)

水素還元処理すれば卑金属及び貴金属が担持された触媒が得られる。ここで卑金属及び貴金属の含役順序はどちらからでも良い。

例示した触媒は硝酸塩を原料とした場合について述べたが原料については特に限定するものでなく、塩化物などのハロゲン化物、それ以外の卑金属及び貴金属の化合物を用いても良い。

以上のようにして得られた触媒はメタノールを水素、一酸化炭素を含むガスに改質する反応に対し、300℃という低温で高活性を示し、さらに800℃という高温下でも活性の劣化が小さく、かつ高触媒活性を示すものである。

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

#### 〔実施例1〕

粒径2～4mmの $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるペレットを硝酸ジルコニウムの水溶液に浸漬後、乾燥し、550℃で3時間焼成してアルミナに対して、ジルコニアが20重量%被覆された担体を得た。

(7)

実施し、その結果を表2に示す。また上記触媒を800℃で48時間熱処理した後の触媒についても同様の活性評価を行い、その結果を表2にまとめた。

表1

触媒量	L.H.S.V.	反応温度	圧力	反応物供給原料
10g	5hr. <sup>-1</sup>	300℃	大気圧	メタノール99.9%以上

以下余白

このようにして得られた担体を銅、亜鉛、クロム、鉄、ニッケル、コバルトの硝酸塩水溶液に各々浸漬し、酸化銅、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトがそれぞれ10重量%になるように担持したものを硝酸パラジウム水溶液に各々浸漬し、さらにパラジウムがそれぞれ0.3重量%になるように担持したものをさらに500℃で3時間水素還元した触媒1、2、3、4、5、6をそれぞれ調製した。

又、白金についてもパラジウムの場合と同様に、酸化銅、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトがそれぞれ10重量%になるように担持した触媒に、それぞれ白金が0.3重量%になるようにさらに担持したものを、さらに500℃で3時間水素還元した触媒7、8、9、10、11、12をそれぞれ調製した。

これらの触媒の活性評価を表1に示す条件で

(8)

表2

触媒 番号	触媒成分		メタノール反応率	
	卑金属	貴金属	触媒処理前	触媒処理後 (800℃×48hr)
1	Cu	Pd	100	99
2	Zn		98	98
3	Cr		99	99
4	Fe		96	96
5	Ni		96	96
6	Co		96	96
7	Cu	Pt	99	99
8	Zn		98	97
9	Cr		98	98
10	Fe		95	95
11	Ni		95	95
12	Co		95	95

以上のように卑金属のみを担持した触媒と比較して、卑金属に貴金属を組み合わせて担持し

(9)

64

た触媒は、より高活性であることを示している。

#### 〔実施例 2〕

実施例 1 と同じ方法で表 3 のような触媒成分の組み合わせで担持した触媒 13～21 をそれぞれ調製した。これらの触媒の活性評価を実施例 1 と同じ条件で実施し、その結果を表 3 に示す。

表 3.

触媒 番号	触 媒 組 成	メタノール反応率(%)	
		熱処理前	熱処理後 800℃×48hr
13	Cu5% Cr5%, Pd0.3%	100	100
14	Cu5% Cr5%, Pt0.3%	100	99
15	Cu5%, Ni5%, Pd0.3%	99	99
16	Fe5%, Co5%, Pt0.3%	95	95
17	Cu3%, Cr3%, Ni3%, Pd0.3%	100	100
18	Cu5%, Cr3%, Ni3%, Pt0.3%	100	100
19	Cu3%, Zn3%, Cr3%, Pd0.3%	100	100
20	Zn3%, Cr3%, Co3%, Pt0.3%	98	97
21	Fe3%, Ni3%, Co3%, Pd0.3%	95	94

#### 〔実施例 3〕

実施例 1 で調製した触媒について、反応温度以外は表 1 と同じ条件で反応温度を 100℃ から 800℃ まで変えてメタノール反応率を測定し、その結果を第 1 図に示す。

又、従来のアルミナ担体（粒径 2～4 μm）に Cu 1.0 重量%、Pd 0.3 重量% を担持した触媒、Cu 5 重量%、Cr 5 重量%、Pt 0.3 重量% を担持した触媒について、実施例 1 と同じ条件で実施したところ、反応温度 300℃ でメタノール反応率が各々 44%、35% であり、本発明の触媒が従来の触媒に比べて低温で高活性であることを示している。

実施例においては、粒状触媒について記述してあるが、触媒の形状を特に限定するものでなく、ハニカム状、板状などの触媒形状で用いても良いことは言うまでもない。

以上実施例で示したごとく、本発明における触媒はメタノールを水素と一酸化炭素を含むガ

00

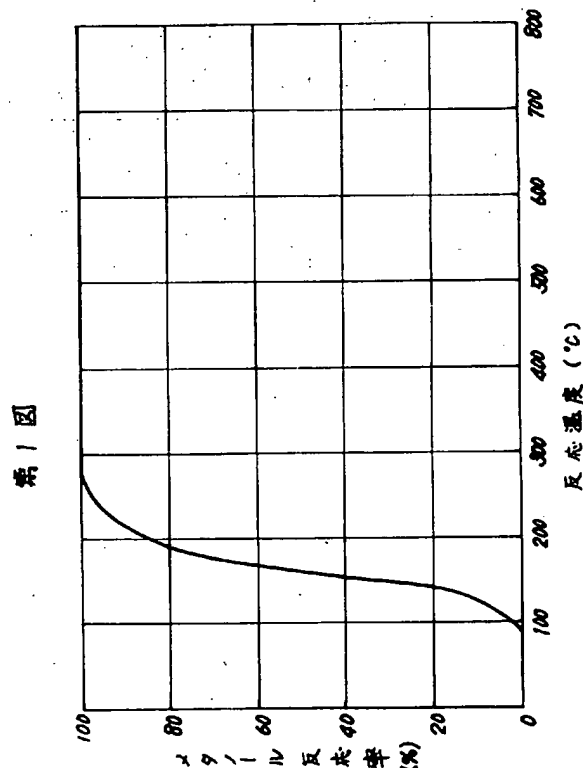
スに改質する反応に対し、低温で高活性かつ高温でも活性の低下しない触媒である。

又、実施例においては、メタノール単独の場合について記述してあるが、水蒸気空気などを含有したガスとの共存下でメタノール改質反応を行わせても良い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第一図は本発明の触媒の性能を示す特性図である。

02



03